

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-138009

(43)Date of publication of application : 01.06.1993

(51)Int.Cl. B01J 13/02

(21)Application number : 03-308004 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1991 (72)Inventor : KAWAHASHI NOBUO
SHIHO KOUJI

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL INORGANIC HOLLOW PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To suitably and widely apply spherical inorg. hollow particles to a microcapsule material by a method wherein polymer core particles and inorg. particles are stirred at a high speed to form composite particles and those composite particles are heated to decompose a polymer to form voids in the particles.

CONSTITUTION: Polymer core particles and inorg. particles having a number mean particle size 1/5 or less than that of the core particles are stirred in an air stream at a high speed to form composite particles having the coating layers of the inorg. particles formed thereto and, subsequently, the composite particles are heated to decompose the core polymer to form voids in the particles. The spherical inorg. hollow particles thus obtained, for example, spherical magnetite hollow particles have magnetism and can be applied to a medical microcapsule, functional paint or a catalyst. Since spherical chromium oxide hollow particles have magnetism, they can be applied to a medicine or a diagnostic drug and spherical yttria hollow particles can be applied as special macrocapsules utilizing the solubility due to pH of yttria.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-138009

(43)公開日 平成5年(1993)6月1日

(51)Int.Cl.⁵
B 01 J 13/02

識別記号 庁内整理番号
8317-4G

F I
B 01 J 13/ 02

技術表示箇所
Z

審査請求 未請求 請求項の数1(全14頁)

(21)出願番号 特願平3-308004	(71)出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日 平成3年(1991)11月22日	(72)発明者 川橋 信夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(72)発明者 志保 浩司 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
	(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外2名)

(54)【発明の名称】 球状無機質中空粒子の製造方法

(57)【要約】

【構成】 重合体コア粒子と、数平均粒子径が該コア粒子の数平均粒子径の1/5以下である無機質粒子とを気流中で高速攪拌して無機質粒子によって被覆層が形成された複合粒子を形成し、次いで該複合粒子を加熱することにより重合体を分解させ、粒子内部に空孔を形成する球状無機質中空粒子の製造方法。

【効果】 得られた球状無機質中空粒子は、触媒、導電性、フィラー、磁性材料、光学材料、電子材料、隠蔽材料、マイクロカプセル材料用等幅広い用途に好適に応用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体コア粒子と、数平均粒子径が該コア粒子の数平均粒子径の1/5以下である無機質粒子とを気流中で高速攪拌して無機質粒子によって被覆層が形成された複合粒子を形成し、次いで該複合粒子を加熱することにより重合体を分解させ、粒子内部に空孔を形成することを特徴とする球状無機質中空粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は触媒、吸着剤、吸湿剤、顔料、研磨剤、触媒、担体、クロマトグラフィー用カラム充填剤、化学センサー材料、磁性材料、導電性フィラー、隠蔽材料、光学材料、電子材料、医薬、診断薬等のマイクロカプセル材料などに好適に使用できる球状無機質中空粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】無機質多孔性粒子または無機質中空粒子の製造方法としては、以下のような代表的な方法が知られている。すなわち、アルカリ金属の珪酸塩、炭酸塩、リン酸塩および硝酸塩並びにアルカリ金属またはその他の金属のハロゲン化物から選ばれる無機化合物の少なくとも1種を含む水溶液に有機溶剤を添加、混合して乳化液となし、次いでアルカリ土類金属のハロゲン化物、無機酸、有機酸、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩およびアルカリ金属の炭酸塩、硝酸塩の少なくとも1種であって、かつ上記無機化合物との水溶液反応によって水不溶性沈殿を形成しうる化合物の水溶液を、上記乳化液に混合して多孔質あるいは中空無機質粉体を製造する方法が知られている。しかし、上記方法によつては多孔質の無機質粒子は得られるものの、中空無機質粒子を得ることは困難である。

【0003】そこで、上記方法を改良し、中空粒子を得る方法が特開昭63-258642号公報に開示されている。この方法は、上記無機化合物の水溶液に有機溶液を添加、混合してO/W型乳化液となし、該O/W型乳化液を界面活性剤を含む有機溶剤中に添加、混合してO/W/O型乳化液となし、次いで上記水溶液反応によつて水不溶性沈殿を形成しうる化合物の水溶液中に上記のO/W/O型乳化液を添加、混合するものである。

【0004】上記方法によれば、確かに中空無機質粉体が得られるが中空性または中空無機質粉体の粒度分布は、O/W/O型乳化液の乳化状態に大きく影響を受け、ボイドの大きさが一定でなく、粒度分布もかなりブロードであり一定品質のものも得ることは困難である。

【0005】また、上記方法と類似したものとして酸化鉄多孔性微小球の製造方法（特開昭64-83522号公報）があるが、この方法によつても上記製造方法によると同様、得られる粒子はボイドの大きさが一定でなく、粒度分布もブロードである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、従来の無機質中空粒子の製造方法によつては、（1）1粒子中に1個のボイドを確実に形成することができないこと、（2）ボイドの大きさが均一で、かつ粒径分布がシャープなものが得にくいくこと、等の問題点があり、これらについての解決が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、重合体コア粒子と数平均粒子径が該コア粒子の数平均粒子径の1/5以下である無機質粒子とを気流中で高速攪拌して無機質粒子によって被覆層が形成された複合粒子を形成し、次いで該複合粒子を加熱することによりコア重合体を分解させ、粒子内部に空孔を形成することを特徴とする球状無機質中空粒子の製造方法を提供するものである。

【0008】本発明に使用される重合体コア粒子の数平均粒子径は、通常0.8～100μm、好ましくは1～50μm、さらに好ましくは2～40μmである。数平均粒子径が0.8μm未満では、粒子の高速攪拌による衝突エネルギーが不十分で被覆層（以下シェルといふことがある）を形成しにくくなる。一方、数平均粒子径が100μmを超えると、微粒子としての特性が失われる傾向となる。また、例えれば数平均粒子径が±20%の範囲の粒子径を有する粒子が全体の70重量%以上、好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上を占めるような粒子径分布を有する微粒子を使用すると、最終的に均一な粒子径を有する微粒子が必要とされる分野に好適な球状無機質中空粒子を得ることができる。なお、本発明における数平均粒子径および粒子径分布は、電子顕微鏡写真上にて100個の粒子の粒子径を無作為に測定して求めるものである。

【0009】本発明に使用される重合体コア粒子の組成は特に制限されないが、その製造に使用する単量体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等の不飽和芳香族類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル；その他に、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジアリルフタレート、アクリルアクリレート、アリルメタクリレート等を例示することができる。また、これらの単量体は、単独でも2種以上混合しても使用することができる。なお、加熱によ

り、分解しやすい重合体を得るためにには、ステレン、アクリロニトリルおよび酢酸ビニルから選ばれた少なくとも一種の単量体を主成分とする重合体が好ましい。

【0010】重合体コア粒子は、上記単量体の乳化重合、懸濁重合等により得ることができ、あるいは重合体バルクの粉碎によっても得ることもできる。例えば、特に均一な粒子径を有するマイクロカプセル化微粒子が必要な場合には、均一な粒子径を有する重合体コア粒子を用いればよく、このような粒子は、特公昭57-24369号公報記載の膨潤重合法、ジャーナル オブ ポリマーサイエンス ポリマーレター エディション (J. Polym. Sci., Polymer Letter Ed.) 21, 937 (1983) 記載の重合方法、あるいは特開昭61-215602号公報、同61-215630号公報、同61-215604号公報等に記載の重合方法によって容易に製造することができる。

【0011】本発明に使用される被覆層を形成する無機質粒子は、重合体コア粒子の数平均粒子径の1/5以下、好ましくは1/10以下、さらに好ましくは1/20以下の数平均粒子径を有する。該粒子の数平均粒子径が重合体コア粒子の数平均粒子径の1/5を超えると重合体コア粒子表面に均一かつ十分な厚みをもった被覆層を形成することができない。

【0012】本発明に使用される被覆層を形成する無機質粒子の組成については特に制限はなく、最終生成物たる中空粒子の使用目的によって適宜選択することができる。例えば、導電性を持つ中空粒子を目的とする場合、ニッケル、銅、アルミニウム、鉄等の金属粒子、アンチモンによりドープされた酸化スズ、酸化ルテニウム等の金属酸化物を使用することができる。また、中空粒子に磁性を付与することを目的とする場合、ニッケル、鉄、コバルト等の金属またはフェライト、マグネタイト、マグヘマイト等の金属酸化物を使用することができる。

【0013】中空粒子を着色することを目的とする場合、以下に示す無機顔料を使用することができる。

黒色顔料

マグネタイト

黄色顔料

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ニッケルチタンイエロー、

褐色顔料

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、

赤色顔料

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛円、

紫色顔料

マンガン紫、

青色顔料

コバルトブルー

緑色顔料

クロムグリーン、酸化クロム、

白色顔料

アンチモン白、酸化チタン、亜鉛華（酸化亜鉛）、
体质顔料

炭酸ベリリウム、クレー、シリカ、タルク、アルミナホワイト、

【0014】さらに、無機質としては、例えば銀、銅、鉄、ニッケル、コバルト等の金属または酸化鉄（ヘマタイト、マグネタイト、マグヘマイト、FeO）、酸化銅、酸化チタン、酸化ケイ素（シリカ）、酸化スズ、酸化クロム、酸化イットリウム、酸化アルミニウム（アルミニナ）、酸化ジルコニア（ジルコニア）、酸化鉛、酸化銀、酸化マグネシウム、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化ルテニウム、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化ハフニウム、酸化セリウム、酸化エルビウム、チタン酸バリウム等の金属酸化物、複合金属酸化物、Zr₂(OH)₆SO₄、Fe(OH)₂、Cu₂(OH)₂CO₃、Y(OH)CO₃等の金属水酸化物、あるいはFeN、SiN₂等の金属チップ化物、セラミック材料等広範囲のものが使用できる。

【0015】上記被覆層を形成する無機質粒子は、一種のみに限られず、二種以上を組み合わせて使用することもできる。例えば、酸化ジルコニア97重量部に対して酸化イットリウム3重量部を混合し被覆させると、酸化ジルコニアと酸化イットリウムとの混合物からなる1層の被覆層ができる。また、先に酸化ジルコニアを被覆処理し、次いで酸化イットリウムで処理すれば、重合体コア粒子上にまず酸化ジルコニア層が積層され、さらにその上に酸化イットリウム層が積層した2層からなる被覆層を有する複合粒子が得られる。さらに、上記処理を繰返すことにより多層構造被覆層を設けることができる。このように中空粒子の使用目的によって上記無機質粒子を適宜選択することができる。

【0016】重合体コア粒子の表面に無機質粒子によって被覆層を形成するには、まず重合体コア粒子と無機質粒子とを混合し、次いで、これら重合体コア粒子と無機質粒子とを攪拌翼付きの容器内で、気流中で高速攪拌する。この高速攪拌によって粒子同士または粒子と攪拌翼若しくは容器壁面とが衝突して、粒子表面に局所的な衝突エネルギーが発生し、このエネルギーによって重合体コア粒子表面が溶融または無機質粒子が展伸されて被覆層が重合体コア粒子表面に形成され、複合粒子が形成される。この方法においては、重合体コア粒子同士の融合を防止し、使用した重合体コア粒子の個々の表面に均一な被覆層を形成することができる。なお、ボールミル、または自動乳鉢等を低速攪拌器では、このような被覆層を形成することができない。

【0017】また、無機質粒子を重合体コア粒子上に積層させる際に、バインダーとして熱可塑性重合体粒子を混合しても良い。熱可塑性重合体粒子の組成については特に限定はなく、例えばステレン、α-メチルステレン、ハロゲン化ステレン、ジビニルベンゼン等の不飽和

芳香族類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル；その他に、ブタジエン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアクリレート、アリルメタクリレート等を例示することができる。またこれらの単量体は、単独でも2種以上混合しても使用することができる。またその粒子径は、無機質粒子の粒径の1/2以下が好ましい。

【0018】この方法における攪拌翼の周速度は好ましくは15m/秒以上、さらに好ましくは30m/秒以上、特に好ましくは40～150m/秒である。攪拌翼の周速度が15m/秒より低いと、被覆層を形成するに十分なエネルギーを得ることが困難となる。ここで、高速攪拌を行う高速攪拌機としては、例えばハイブリダイザー（奈良機械製作所（株）製）、オングミル（ホソカワミクロン（株）製）等を挙げることができる。

【0019】この方法において、上記重合体コア粒子と無機質粒子とを高速攪拌機内に多量に導入して高速攪拌すると粒子同士あるいは粒子と攪拌翼または容器壁面との衝突が必要以上に起こって所望の被覆層を形成しにくくなり、または高速攪拌が困難になるので重合体コア粒子、無機質粒子等の合計量が高速攪拌機内容積の11当たり好ましくは10～100g、さらに好ましくは20～70gとなるようにする。

【0020】なお、重合体コア粒子、無機質粒子等の合計量が内容積の11当たり10g未満では、粒子同士の衝突の頻度が小さく、被覆層の形成に必要な衝突エネルギーが得にくくなる。重合体コア粒子と無機質粒子との使用割合については、重合体コア粒子100重量部当たり無機質粒子を好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは5～50重量部の割合で使用する。無機質粒子の使用量が1重量部未満では被覆層の形成が不十分であり、一方100重量部を超えると、無機質粒子同士の融合粒子が生成しやすくなる。

【0021】上述の方法によって得られた複合粒子を好ましくは、酸素存在下で150℃以上好ましくは350℃以上、特に好ましくは500℃以上で無機質粒子の分解温度以下に加熱することにより、コアの重合体を分解しガス化させて粒子内部から飛散させ、粒子内部に空孔を持たせた球状無機質中空粒子を得ることができる。上記分解において、重合体コア粒子を完全に分解し、ガス

化させやすくするためには、その重合体として熱可塑性であることが好ましい。これにより比較的低温で短時間に空孔を形成することができる。

【0022】なお、重合体コア粒子が熱可塑性を有しない場合、好ましくは600℃以上、さらに好ましくは800℃以上で加熱する。また、加熱温度は、例えば1200℃を超える場合には、中空粒子表面にクラックが入りやすくなるために1200℃以下が好ましい。昇温率および冷却率もあまり急激であると、中空粒子が崩壊しやすくなる。このため、昇温率としては30℃/分以下、冷却率としては20℃/分以下が好ましい。

【0023】上記方法において、重合体コア粒子の分解時にN₂、Heのような不活性ガスを存在させた場合、重合体コア粒子が完全に分解しないため中空化しにくいが、逆に重合体コア粒子がカーボンに変化することから、球状カーボン-無機質複合粒子を製造することができる。

【0024】上記方法で得られる球状無機質中空粒子の粒子径は、通常0.9～110μm、好ましくは1～80μm、さらに好ましくは2～30μmであり、粒子径に対する内部空孔の径の比が0.3～0.95である。

【0025】粒子径に対する内部空孔の径の比が0.3未満および0.95を超える範囲では、ともに完全な球状無機質中空粒子を得にくくなる。好ましい内部空孔の径の比は0.4～0.9、特に0.5～0.85である。

【0026】上記方法においては、複合粒子の重合体コア粒子を分解するために加熱処理する際に被覆層を構成する無機質の組成を変化させることもできる。例えば、Y(OH)CO₃のようなアモルファスの被覆層を800℃で空気雰囲気下にて加熱すると、被覆層に結晶構造を持つY₂O₃が生成し、球状Y₂O₃中空粒子が得られる。複合粒子の被覆層の無機質の加熱処理に伴なう組成、構造変化を考慮し、加熱温度を設定すれば所望の球状無機質中空粒子が得られる。

【0027】本発明により得られる球状無機質中空粒子、例えば球状マグネタイト中空粒子は、磁性を有し、医薬用マイクロカプセル、機能性塗料、触媒等に応用でき、例えば球状ジルコニア中空粒子および球状アルミニナ中空粒子は、耐久性、耐熱性等に優れた不透明性の高い不透明化剤用途、あるいはジルコニアの生体適合性を利用し、医薬、化粧品用途等のマイクロカプセルとして使用できる。また、球状酸化クロミウム中空粒子は磁性を有するので、医薬、診断薬等への応用が可能であり、球状イットリア中空粒子は、イットリアのpHによる溶解性を利用した特殊マイクロカプセルとして種々の用途に応用できる。さらに、球状酸化チタン中空粒子は、インペイ化剤、白色顔料（インク、化粧品用）、塗料、カラム充填剤、マイクロカプセル（医薬、化粧品用）等に利用できる。このように、本発明によれば多様な球状無機質中空粒子を得ることができる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】〔複合粒子の製造〕

(重合体コア粒子の製造)

例-1-1

単量体組成がスチレンのみからなるスチレン重合体粒子を用いた。この粒子は、数平均粒子径が $9.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $7.5 \sim 11.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の98重量%を占めるような粒子径分布(粒子径の標準偏差が数平均粒子径の4%)を有する粒子である。なお、この粒子のガラス転移温度(Tg)は 99°C 、重量平均分子量(Mw)は5万である。

【0030】例-1-2

単量体組成がスチレン/メチルメタクリレート=50/50(重量比)でTgが 101°C 、Mwが4.5万の球状重合体を用いた。この粒子は数平均粒子径が $7.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $5.6 \sim 8.4\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布(粒子径の標準偏差が平均粒子径の5%)を有する粒子である。

【0031】例-1-3

単量体組成がスチレン/アクリロニトリル/アクリル酸=50/49/1(重量比)でTgが 95°C 、Mwが5.8万の球状重合体を用いた。この粒子は、数平均粒子径が $11.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $9.1 \sim 13.9\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布(粒子径の標準偏差が平均粒子径の5%)を有する粒子である。

【0032】例-1-4

単量体組成がメチルメタクリレート/酢酸ビニル/ブチラクリレート=40/50/10(重量比)でTgが 55°C 、Mwが4.8万の球状重合体を用いた。この粒子は、数平均粒子径が $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $2.1 \sim 3.8\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布(粒子径の標準偏差が平均粒子径の5%)を有する粒子である。

【0033】例-1-5

単量体組成がスチレンのみからなるTgは 98°C 、Mwは6.3万の重合体粒子を用いた。この粒子は、数平均粒子径が $59\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $49 \sim 70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の98重量%を占めるような粒子径分布を有する粒子である。

【0034】(無機質粒子)

例-2-1

数平均粒子径が $0.24\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.17 \sim 0.31\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布を持つ SiO_2 粒子を用いた。

【0035】例-2-2

数平均粒子径が $0.19\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.15 \sim 0.22\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の98重量%

を占めるような粒子径分布を持つ $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を用いた。

【0036】例-2-3

数平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.41 \sim 0.63\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の92重量%を占めるような粒子径分布を持つ TiO_2 粒子を用いた。

【0037】例-2-4

数平均粒子径が $0.46\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.28 \sim 0.61\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の94重量%を占めるような粒子径分布を持つ、アモルファス $\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 粒子を用いた。

【0038】例-2-5

数平均径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.21 \sim 0.35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占める粒子径分布を持つ $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)粒子を用いた。

【0039】例-2-6

数平均粒子径が $1.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.84 \sim 1.32\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の92重量%を占めるような粒子径分布を持つ $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 粒子を用いた。

【0040】例-2-7

数平均粒子径が $0.19\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $0.14 \sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子径を有する粒子が全体の95重量%を占めるような粒子径分布を持つ $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ 粒子を用いた。

【0041】例-2-8

数平均粒子径が約 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル粉を用いた。

【0042】例-2-9

数平均粒子径が約 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニナゾルを用いた。

【0043】例-2-10

数平均粒子径が $0.025\text{ }\mu\text{m}$ のコロイダルシリカを用いた。

【0044】例-2-11

数平均粒子径が約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を用いた。

【0045】(複合粒子)

例-3-1

例-1-1のスチレン重合体粒子8.5gを重合体コア粒子とし、これに例-2-10のシリカ粒子1.5gを混合し、この混合物を内容積4.1のハイブリダイザーNHS-1型(奈良機械製作所(株)製)を使用して、室温にて羽根(攪拌翼)の周速度7.8m/秒で8分間処理し、球状スチレン重合体-シリカ複合粒子を得た。得られた複合粒子をスライドグラスにはさんでこすってみたが被覆層の脱落はみられず、成膜が十分になされていることがわかった。また、この複合粒子は数平均粒子径が $0.0\text{ }\mu\text{m}$ の均一な粒子であった。

【0046】例-3-2

例-1-5のスチレン重合体粒子8.0gをコア粒子と

し、これに例-2-3の TiO_2 粒子10gと、数平均粒子径が0.15μmのポリメチルメタクリレート(P-MMA)粉体10gを被覆層形成助剤として混合し、この混合物を内容積4lのハイブリダイザーNHS-1型を使用して、室温にて羽根の周速度84m/秒で3分間処理し、球状スチレン重合体-TiO₂複合粒子を得た。得られた複合粒子の数平均粒子径は63μmで均一であった。

【0047】例-3-3～-14

基本的には例-3-1および-2と同様の方法で、重合体コア粒子、無機質粒子、攪拌速度等を表1～表6に示すように変えて球状重合体-無機質複合粒子を製造した。結果として得られた粒子についても表1～表6に示す。

球状重合体-無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

	例-3-1	例-3-2	例-3-3
<u>重合体コア粒子</u>			
種類	例-1-1	例-1-5	例-1-2
組成	ST	ST	ST/MMA =50/50
数平均粒子径(μm)	9.5	59	7.3
Tg(℃)	99	98	101
Mw	5万	6.3万	4.5万
使用量(g)	85	160	70
<u>球状無機質</u>			
種類	例-2-10	例-2-3	例-2-9
組成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
数平均粒子径(μm)	0.025	0.5	0.02
使用量(g)	15	25	25
<u>被覆層形成助剤</u>			
種類	—	MMA	MMA
数平均粒子径(μm)	—	0.15	0.15
使用量(g)	—	10	5
<u>複合化条件</u>			
羽根周速度(m/秒)	78	84	72
処理時間(分)	8	3	10
<u>生成複合粒子</u>			
数平均粒子径(μm)	10.0	63	8.9
外径に対する内径比	0.95	0.94	0.82
コア組成	ST	ST	ST/MMA
被覆層組成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃

【0050】

【表2】

*した。なお、表1～表6において、複合粒子の外径に対する内径の比はマイクロトームによる粒子の切断面の写真から算出した。

【0048】また、表中の略号は以下の通りである。

ST：スチレン

MMA：メチルメタクリレート

AN：アクリロニトリル

BA：ブチルアクリレート

VAC：酢酸ビニル

AA：アクリル酸

【0049】

【表1】

11
球状重合体-無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

12

	例-3-4	例-3-5	例-3-6
<u>重合体コア粒子</u>			
種類	例-1-3	例-1-4	例-1-5
組成	ST/AN/AA =50/49/1	MMA/VAC/BA =40/50/10	ST
数平均粒子径 (μm)	11.5	2.8	59
Tg (°C)	95	55	98
M _w	5.8万	4.8万	6.3万
使用量 (g)	150	80	87
<u>球状無機質</u>			
種類	例-2-1	例-2-7	例-2-6
組成	SiO ₂	Y(OH) ₂ CO ₃	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
数平均粒子径 (μm)	0.24	0.19	1.1
使用量 (g)	60	15	8
<u>被覆層形成助剤</u>			
種類	MMA	MMA	MMA
数平均粒子径 (μm)	0.15	0.15	0.15
使用量 (g)	5	10	5
<u>複合化条件</u>			
羽根周速度 (m/秒)	90	85	92
処理時間 (分)	15	7	10
<u>生成複合粒子</u>			
数平均粒子径 (μm)	16	3.8	62
外径に対する内径比	0.72	0.74	0.95
コア組成	ST/AN/AA	MMA/VAC/BA	ST
被覆層組成	SiO ₂	Y(OH) ₂ CO ₃	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃

【0051】

【表3】

13
球状重合体-無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

14

	例-3-7	例-3-8
<u>重合コア体粒子</u>		
種類	例-1-1	例-1-1
組成	ST	ST
数平均粒子径 (μm)	9.5	9.5
Tg (°C)	99	99
Mw	5万	5万
使用量 (g)	90	85
<u>球状無機質</u>		
種類	例-2-2	例-2-5
組成	$\text{Al(OH)}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
数平均粒子径 (μm)	0.19	0.25
使用量 (g)	12	10
<u>被覆層形成功助剤</u>		
種類	MMA	MMA
数平均粒子径 (μm)	0.15	0.15
使用量 (g)	3	5
<u>複合化条件</u>		
羽根周速度 (m/秒)	85	80
処理時間 (分)	10	10
<u>生成複合粒子</u>		
数平均粒子径 (μm)	11.2	10.5
外径に対する内径比	0.85	0.90
コア組成	ST	ST
被覆層組成	$\text{Al(OH)}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

【0052】

【表4】

球状重合体-無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

	例-3-9	例-3-10	例-3-11
<u>重合体コア粒子</u>			
種類	例-1-1	例-1-5	例-1-1
組成	ST	ST	ST
数平均粒子径 (μm)	9.5	59	9.5
Tg (°C)	99	98	99
Mw	5万	6.3万	5万
使用量 (g)	100	85	120
<u>球状無機質</u>			
種類	例-2-4	例-2-5	例-2-8
組成	$\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ni
数平均粒子径 (μm)	0.46	0.25	0.35
使用量 (g)	8	18	30
<u>被覆層形成助剤</u>			
種類	MMA	MMA	MMA
数平均粒子径 (μm)	0.15	0.15	0.15
使用量 (g)	2	7	10
<u>複合化条件</u>			
羽根周速度 (m/秒)	80	92	85
処理時間 (分)	7	15	12
<u>生成複合粒子</u>			
数平均粒子径 (μm)	10.9	65	10.6
外径に対する内径比	0.87	0.91	0.90
コア組成	ST	ST	ST
被覆層組成	$\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ni

【0053】

【表5】

球状重合体-無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

	例-3-12	例-3-13
<u>重合コア体粒子</u>		
種類	例-3-9	例-1-1
組成	ST/Zr ₂ (OH) ₆ SO ₄ 複合	ST
数平均粒子径 (μm)	10.0	9.5
Tg (℃)	—	99
M _w	—	5万
使用量 (g)	120	100
<u>球状無機質</u>		
種類	例-2-7	例-2-9 例-2-10
組成	Y(OH)CO ₃	Al ₂ O ₃ SiO ₂
数平均粒子径 (μm)	0.19	0.02 0.025
使用量 (g)	42	30 5
<u>被覆層形成功剤</u>		
種類	MMA	MMA
数平均粒子径 (μm)	0.15	0.15
使用量 (g)	6	5
<u>複合化条件</u>		
羽根周速度 (m/秒)	75	80
処理時間 (分)	8	8
<u>生成複合粒子</u>		
数平均粒子径 (μm)	13.8	11.8
外径に対する内径比	0.79	0.81
コア組成	ST	ST
被覆層組成	内層 Zr ₂ (OH) ₆ SO ₄ 最外層 Y(OH)CO ₃	Al ₂ O ₃ · SiO ₂

【0054】

【表6】

球状重合体—無機質複合粒子の製造条件と粒子特性

	例-3-14
<u>重合コア体粒子</u>	
種類	例-1-1
組成	ST
数平均粒子径 (μm)	9.5
Tg (°C)	99
Mw	5万
使用量 (g)	100
<u>球状無機質</u>	
種類	例-2-11
組成	SnO ₂
数平均粒子径 (μm)	0.05
使用量 (g)	20
<u>被覆層形成功助剤</u>	
種類	MMA
数平均粒子径 (μm)	0.15
使用量 (g)	5
<u>複合化条件</u>	
羽根周速度 (m/秒)	80
処理時間 (分)	10
<u>生成複合粒子</u>	
数平均粒子径 (μm)	10.9
外径に対する内径比	0.81
コア組成	ST
被覆層組成	SnO ₂

【0055】〔中空粒子の製造〕

実施例1

例-3-1で得られた球状スチレン重合体-SiO₂ 複合粒子 3 g を空気雰囲気下で室温から 600°Cまで 10°C/分の条件で昇温し、600°Cで 4 時間ホールドした。その後 20°C/分の割合で室温まで冷却した。得られた球状SiO₂ 中空粒子の数平均粒子径は、8.5 μm であり、粒子外径に対する内径の比が 0.88 であった。また、比表面積は 480 m^2/g であった。

【0056】実施例2～15

使用する球状重合体—無機質複合粒子、昇温率、ガス雰囲気の種類、加熱温度および加熱時間をそれぞれ変えた実施例2～15を実施した。製造条件は表7～10に記載したように変化させる以外は実施例1に従った。結果を実施例1と共に表7～表10に示す。

【0057】

【表7】

球状無機質中空粒子の製造条件とその粒子特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
<u>複合粒子</u>				
種類				
コア組成	例-3-1 ST	例-3-2 ST	例-3-3 ST/MMA	例-3-4 ST/AN/AA
被覆層組成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
平均粒子径 (μm)	10.0	63	8.9	16
外径に対する内径比	0.95	0.94	0.82	0.72
<u>焼成条件</u>				
雰囲気	空気	O ₂	O ₂	空気
昇温率 (℃/分)	10	10	20	15
焼成温度 (℃)	600	800	1000	800
焼成時間 (時間)	4	3	3	5
降温率 (℃/分)	20	20	20	20
<u>球状無機質中空粒子</u>				
数平均粒子径 (μm)	8.5	52	7.3	13
外径に対する内径比	0.88	0.75	0.75	0.62
比表面積 (m ² /g)	380	710	515	310
組成	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂

【0058】

* * 【表8】
球状無機質中空粒子の製造条件とその粒子特性

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
<u>複合粒子</u>				
種類				
コア組成	例-3-5 MMA/VAC/BA	例-3-5 MMA/VAC/BA	例-3-6 ST	例-3-7 ST
被覆層組成	Y(OH)CO ₃	Y(OH)CO ₃	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Al(OH) ₃ · Al ₂ O ₃
平均粒子径 (μm)	3.8	3.8	62	11.2
外径に対する内径比	0.74	0.74	0.95	0.85
<u>焼成条件</u>				
雰囲気	O ₂	O ₂	空気	空気
昇温率 (℃/分)	10	15	20	15
焼成温度 (℃)	550	800	800	800
焼成時間 (時間)	3	3	3	5
降温率 (℃/分)	20	20	20	20
<u>球状無機質中空粒子</u>				
数平均粒子径 (μm)	3.4	3.2	56	8.4
外径に対する内径比	0.70	0.68	0.78	0.82
比表面積 (m ² /g)	250	470	520	610
組成	Y ₂ O ₃ CO ₃ および/または Y ₂ O(CO ₃) ₂	Y ₂ O ₃	CuO	Al ₂ O ₃

【0059】

【表9】

球状無機質中空粒子の製造条件とその粒子特性

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
<u>複合粒子</u>				
種類	例-3-8	例-3-9	例-3-10	例-3-11
コア組成	ST	ST	ST	ST
被覆層組成	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ni
平均粒子径 (μm)	10.5	10.9	65	10.6
外径に対する内径比	0.90	0.87	0.91	0.90
<u>焼成条件</u>				
雰囲気	O_2	空気	O_2	空気
昇温率 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	10	15	15	10
焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	800	900	900	600
焼成時間 (時間)	3	5	4	3
降温率 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	15	20	20	20
<u>球状無機質中空粒子</u>				
数平均粒子径 (μm)	8.8	8.7	57	8.8
外径に対する内径比	0.84	0.81	0.83	0.78
比表面積 (m^2/g)	620	690	590	220
組成	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ni

【0060】

* * 【表10】
球状無機質中空粒子の製造条件とその粒子特性

	実施例13	実施例14	実施例15
<u>複合粒子</u>			
種類	例-3-12	例-3-13	例-3-14
コア組成	ST	ST	ST
被覆層組成	内層 $\text{Zr}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 最外層 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	SnO_2
平均粒子径 (μm)	13.8	11.8	10.9
外径に対する内径比	0.79	0.81	0.81
<u>焼成条件</u>			
雰囲気	空気	O_2	空気
昇温率 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	10	20	10
焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	800	900	800
焼成時間 (時間)	5	3	4
降温率 ($^{\circ}\text{C}/\text{分}$)	20	20	20
<u>球状無機質中空粒子</u>			
数平均粒子径 (μm)	11.1	9.5	7.9
外径に対する内径比	0.71	0.70	0.69
比表面積 (m^2/g)	440	660	500
組成	内層 ZrO_2 最外層 Y_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	SnO_2

【0061】参考例1

実施例7で得た球状CuO 中空粒子 3 g を管状電気炉に入れ、水素を 5.0 ml/分の割合で流しながら 300 °C に加熱し、2 時間ホールドし還元処理を実施した。その後水

素をフローしながら室温まで冷却した。得られた球状銅中空粒子は元素分析等により 99.5 % の純度であることが確認された。またこの粒子の粒子径は約 55 μm で粒子外径に対する空孔径比は 0.80 であった。

【0062】参考例2

実施例9で得た球状 α -Fe₂O₃ 中空粒子3 gを管状電気炉に入れ、水素を50 ml/分の割合で流しながら350°Cで1時間加熱し、水蒸気下で冷却し球状Fe₃O₄（マグネタイト）中空粒子を得た。この粒子の粒子径は8.7 μm 粒子外径に対する空孔径比は0.85であった。

【0063】参考例3

参考例2で得られた球状Fe₃O₄ 中空粒子2 gを管状電気炉に入れ、水素を80 ml/分の割合で流し、1000°Cで2時間加熱し、水蒸気下で冷却し球状鉄中空粒子を得た。この粒子の粒子径は8.4 μm であった。

【0064】参考例4

実施例12で得られた球状NiO 中空粒子を管状電気炉に入れ、水素を50 ml/分の割合で流し、1000°Cで2

時間加熱し、水素気流下で冷却し、球状Ni 中空粒子を得た。この粒子の粒子径は8.4 μm であった。この粒子は、0.13 Ω·cmの電気抵抗を示した。

【0065】

【発明の効果】本発明により、任意に選択された種々の無機質粒子を用いて球状中空粒子が製造できる。従つて、本発明により得られた中空粒子は各用途、各要求性能に良好に適合でき、高機能性を発揮させられるため、触媒、プラスチック用滑剤、吸着剤、顔料、触媒担体、

- 10 クロマトグラフィー用充填剤、化学センサー材料、磁性材料、導電性フィラー、隠蔽材料、光学材料、スペーサー、電子材料、半導体封止剤、医薬等のマイクロカプセル材料に好適に広く応用できる。